

VINYL CHLORIDE BASED RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP61258850
Publication date: 1986-11-17
Inventor(s): KISHIDA KAZUO; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD
Requested Patent: JP61258850
Application Number: JP19850100953 19850513
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/06
EC Classification:
Equivalents: JP1931965C, JP6062826B

Abstract

PURPOSE:The titled composition, obtained by incorporating a specific amount of a polymer, having a three-layer structure, and prepared by polymerizing an aromatic vinyl compound with an acrylic acid ester and methacrylic acid ester one after another, having improved mold release characteristics in molding thereof and capable of giving molded articles having improved gloss and transparency.

CONSTITUTION:A vinyl chloride based resin composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. vinyl chloride (co)polymer consisting of ≥ 80 wt% vinyl chloride units with (B) 0.05-10pts.wt. three-stage polymer prepared by polymerizing (B2) 30-70pts.wt. monomer (mixture) consisting of 50-100wt% acrylic acid ester and 0-50wt% another vinyl monomer copolymerizable therewith in the presence of (B1) 10-60pts.wt. (co)polymer obtained by polymerizing 60-100wt% aromatic vinyl compound with 0-40wt% another vinyl monomer copolymerizable therewith to give ≤ 1 reduced viscosity of the resultant homo(co) polymer thereof, and polymerizing 5-30pts.wt. methacrylic acid ester in the presence of (B3) the resultant two-stage polymer prepared in the stages (B1) and (B2) to give 100pts.wt. total components (B1), (B2) and (B3).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-62826

(24) (44)公告日 平成6年(1994)8月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F B	9166-4 J		
// (C 0 8 L 27/06 51:06)				

発明の数 1 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願昭60-100953	(71)出願人	999999999 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	昭和60年(1985)5月13日	(72)発明者	岸田 一夫 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社内
(65)公開番号	特開昭61-258850	(72)発明者	上田 和雄 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社内
(43)公開日	昭和61年(1986)11月17日	(72)発明者	兼田 正弘 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社内
		審査官	藤井 彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から構成される塩化ビニル(共)重合体100重量部と、

(II) (A) 芳香族ビニル化合物を重合して得られる重合体10~60重量部の存在下に、

(B) アクリル酸エステル50~100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0~50重量%からなる単量体(混合物)30~70重量部を、これらを単独で重合した場合の(共)重合体の還元粘度 η_{sp}/C (共)重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定)が1.0以下となるように重合して共重合体を得、さらに

(C) 上記(A)段階および(B)段階で得られた2段重合体の存在下に、メタクリル酸エステル5~30重量部を、

2

(A)、(B)および(C)の各成分の合計量が100重量部となるように重合して得られる3段重合体0.05~10重量部

からなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は塩化ビニル系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、成形時に離型性が優れると共に、成形物に良好な光沢と透明性をあたえる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

フィルム、シート、ケーブル被覆、硬質製品、床材料、繊維等の用途分野において、塩化ビニル樹脂は物理的及び化学的に優れた特性を有しているため広く用いられている。

しかしながら、塩化ビニル樹脂は種々の意味で加工性が劣るという欠点を有し、従来、この解決方法として可塑剤、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体等の加工助剤、滑剤等の併用が行われているが、一般的な解決方法とはなりえていなかった。

そこで、このような問題点を解決するため、様々な研究・開発が進められてきた結果、特公昭52-781号公報、特公昭52-3668号公報等に示される塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

前記組成物は、塩化ビニル樹脂が有する透明性の保持、ドローダウン等の加工性、成形時の流動性、高温下の伸度、カレンダーリングの際のロール面よりの離型性等の滑性の長期持続性の改良を目的とし、一応の成果は上げている。しかし、生産性の向上、品質の向上、省エネルギーの見地から塩化ビニル樹脂の加工時に滑性の持続性が大きく、かつ成形物が良好な光沢と透明性を有する加工助剤が求められており、上記の組成物では限界があつた。また、成形加工条件の変更によつては金型等への付着物の増加（プレートアウト）が見られることもあり、市場の要求を十分に満足しているとはいえなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の目的は上記した問題点の解消にあり、すなわち、成形時に離型性が優れると共に、成形物が良好な光沢と透明性等を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、

（I）少なくとも80重量%が塩化ビニル単位から構成される塩化ビニル（共）重合体100重量部と、

（II）（A）芳香族ビニル化合物を重合して得られる重合体10～60重量部の存在下に、

（B）アクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体（混合物）30～70重量部を、これらを単独で重合した場合の重合体または共重合体の還元粘度 η_{sp}/C （重合体または共重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定）が1.0以下となるように重合して共重合体を得、さらに

（C）上記（A）段階および（B）段階で得られた2段重合体の存在下に、メタクリル酸エステル5～30重量部を、

（A）、（B）および（C）の各成分の合計量が100重量部となるように重合して得られる3段重合体0.05～10重量部

からなる塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。本発明に使用される（I）成分は、塩化ビニルの単独重合体または80重量%以上の塩化ビニルを含む共重合体であり、塩化ビニル共重合体の相手単量体としては、例えば酢酸ビニル、ブロビレン、スチレン、アクリル酸エステル等が挙げられる。このような塩化ビニル系樹脂の使

用量は100重量部である。

次に、本発明に使用される（II）成分は、（A）、

（B）および（C）の各成分を順次重合して得られる三層構造重合体であつて、滑性を付与する（B）成分の内側と外側に、スチレン系重合体とメタクリル系重合体を配置し、塩化ビニル系樹脂との混練混合性を良好にした、いわゆるサンドイッチ構造をなすものである。

（A）成分は、芳香族ビニル重合体であり、芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等が使用される。又、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート等の多官能性単量体を使用しても良い。又ノルマルオクチルメルカブタン等の連鎖移動剤を使用しても良い。多官能性単量体や連鎖移動剤の使用量は2.0重量%以下が好ましい。

この（A）成分の配合割合は、通常10～60重量部の範囲で、好ましくは20～50重量部の範囲である。この配合割合が60重量部を超える場合には滑性が損なわれ、10重量部未満では加工性が損なわれ、かつ滑性の持続性が低下するので好ましくない。

（B）成分は、アクリル酸エステルから選ばれる単量体又はこれと共重合し得る他のビニル単量体との混合物からの重合体である。アクリル酸エステルとしては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート等が挙げられる。又これと共重合し得る他のビニル単量体としては、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中でも本発明の組成物に良好な滑性効果を付与するためには、（B）成分としてはガラス転位温度の低い重合体を与える単量体又は単量体混合物を用いる方が望ましい。又より滑性効果を発揮させるためにはノルマルオクチルメルカブタン等の連鎖移動剤を使用し、低分子量化することが望ましく、（B）成分単独で重合した場合の重合体または共重合体の還元粘度 η_{sp}/C （重合体または共重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定）が1.0以下となるように重合することが必要条件である。具体的には連鎖移動剤や触媒の使用量や重合温度等を調節して重合を行なう。この（B）成分の配合割合は、通常30～70重量部の範囲で、好ましくは35～70重量部の範囲である。この配合割合が30重量部未満では樹脂組成物の滑性が損なわれ、70重量部を超える場合には表面特性、透明性および光沢が損なわれるので好ましくない。

（C）成分は、メタクリル酸エステル重合体であり、メチルメタクリレート単量体からの重合体であることが好ましい。これは、メタクリル酸エステル重合体は塩化ビニル系樹脂との混練混合性が良好であり、二次加工性を有効に付与することができるからである。

この（C）成分の配合割合は、通常5～30重量部の範囲

で、好ましくは5～25重量部の範囲である。この配合割合が5重量部未満では塩化ビニル系樹脂組成物が優れた加工性を十分に発揮することができず、しかも(II)成分の凝固、脱水、乾燥等の後工程で重合体が二次凝集を起こしやすくなり、生産性の面で問題がある。一方、配合量が30重量部を超える場合には滑性の長期持続性を失うこととなるので好ましくない。

(II)成分は二層構造重合体であり、この構造は前記した(A)、(B)および(C)の各成分を、順次添加し、重合させることによつて容易に得られる。重合方法としては、例えば乳化重合、懸濁重合、塊状重合等が挙げられ、これらの中でも、乳化重合法の適用が好ましい。この乳化重合法を適用した(II)成分の製造法において、三層構造を形成するためには、2段目以降の存在下重合中、乳化剤を新たに添加せずに重合を進め、

(B)および(C)の各成分の単独重合体の形成を実質的に抑えるものが望ましい。乳化剤としては公知のものであればいかなるものであつてもよく、例えば通常のアニオン性、カチオン性またはノニオン性の界面活性剤を使用することができる。また使用乳化剤の種類により、重合系のpHがアルカリ側になるときは、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調節剤を使用することもできる。pH調節剤としてはホウ酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム、リン酸二水素カリウム・リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸・塩化カリウム・炭酸ナトリウム、ホウ酸・炭酸ナトリウム、クエン酸水素カリウム・クエン酸、リン酸二水素カリウム・ホウ砂、リン酸水素二ナトリウム・クエン酸等を使用することができる。又、重合開始剤としては水溶性、油性の単独系又は酸化還元系のものであればよく、例えば通常の過硫酸塩などの水溶性無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等と組合わせてレッドツクス系開始剤として用いることもできる。さらに有機ヒドロパーオキシド・ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等のレッドツクス系開始剤あるいはアゾ化合物等が挙げられる。

さらにまた、三層構造体の製造方法において本発明の組成物またはその生成物に優れた透明性および滑性の持続性を付与するためには、(B)成分の重合体を極めて低分子量に維持することが大切であり、すなわち、(B)成分を単独で重合させたときの還元粘度(η_{sp}/C)が1.0以下、好ましくは0.3～0.8である。この還元粘度が1.0を超える場合には活性的効果が損なわれるので好ましくない。

(C)成分の還元粘度は特に規制しなくても、本発明の方法を損なうことはない。これらの重合体の還元粘度は連鎖移動剤、重合温度等の常用の方法で任意に調整可能である。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法は前記した成分(I)と成分(II)を常用方法に従い混合すればよ

い。

なお、本発明の組成物は、必要に応じて有機錫化合物、金属石けん類として鉛系、バリウム系、亜鉛系、その他エポキシ系化合物等の安定剤；ステアリン酸、エステルワックス、パラフィンワックス、ステアリルアルコール等の滑剤；フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ系等の可塑剤；MBS、ABS等の耐衝撃強化剤；カーボンブラック、酸化チタン等の着色剤；炭酸カルシウム、アスベスト等の充填剤；無機発泡剤として炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、有機発泡剤としてニトロ系発泡剤、スルホヒドラジド系発泡剤、アゾ系発泡剤等の発泡剤等を配合してもよい。

以下において、実施例及び比較例を掲げ、本発明を更に詳述する。なお、実施例中「部」はすべて「重量部」を示す。

〔発明の実施例〕

実施例1～3

攪拌器および還流冷却器つき反応容器にイオン交換水280部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部、過硫酸アンモニウム20部、n-オクチルメルカプタン0.005部および(A)成分を仕込み、容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌した。つづいて、(B)成分、n-ブチルアクリレート40部、n-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を1時間かかつて滴下し、添加終了後、さらに2時間攪拌した。しかる後、この反応系に(C)成分、n-オクチルメルカプタン0.002部の混合物を30分間かかつて添加し、さらに2時間攪拌し、重合を終了した。得られたエマルジョンを冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、ろ過、洗浄、乾燥して重合物を製造した。

ついで、得られた各重合物の適量をポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度700)100部、ジブチル錫メルカプト2.0部、エポキシ系助剤1.0部、ジブチル錫マレート0.5部、滑剤0.3部と共にヘンシエルミキサーに混合して本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

なお、使用した(A)～(C)の各成分は第1表に一括して示す。

本発明の組成物の顕著な効果を示すため、以下の評価試験を行なった。結果を第1表に示す。

1. ロール滑性：6インチロールを用い、ロール混練温度200℃×195℃、ロール間隔1mm、試料100gにて混練し、5分後にロール表面からの剥離性を比較した。評価は5点法で5が剥離最高、1が剥離最低、数値の5に近い程滑性が大なることを示す。なおpHはポリ塩化ビニル100部に対する重合物の部数である。

2. ネチックネス：ロール滑性に用いた配合と同一で、ロール混練温度205℃×200℃、間隔1mm、試料100gにて混練(但し、重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して1.0phr)し、ロール面にシートが粘着し、はがれなくなる時間を測定する。この時間が長い程高温での滑性持続性が

優れている。

3.未ゲル化物：プレートアウト：ロール滑性に用いた配合と同一で重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して2.0p
hrの試料を用いて180°C×175°Cで5分混練し、0.3mmの
シートを作成し、未ゲル化物の有無を判定した。又その
時ロール表面の付着物の有無でプレートアウトを判定し
た。

4.透明性：ロール滑性に用いた配合と同一で、重合物添
加量は塩化ビニル樹脂に対し0.5p/hrの試料を用いて、5
分混練した試料を185°Cで加圧プレスし、厚さ2mmのプレ
ス板を作成後、積分球式ヘーズメーターで測定した（JI
S-6714に準ずる）。

5.光沢：ロール滑性の評価に用いた配合と同一で、重合
物添加量は塩化ビニル樹脂に対して0.5p/hrの試料を用い
て5分混練した試料を185°Cで加圧プレスし、厚さ2mmの
プレス板を作成後目視判定を行つた。

比較例1

第1表に示されているように、実施例1における（B）
成分を本比較例の最初の成分として用いて反応させた
後、（C）成分のメチルメタクリレート50部と、n-オク
チルメルカブタン0.002部を添加重合し、実施例1と同
様にして、重合物（実施例1における（A）成分のない
2段重合体）を製造した。

ついで、得られた重合物の適量をポリ塩化ビニル樹脂
（平均重合度700）100部、ジブチル錫メルカプト2.0
部、エポキシ系助剤1.0部、ジブチル錫マレート0.5部、
滑剤0.3部と共にヘンシエルミキサーにて混合して組成
物を得た。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1で用いた反応容器にイオン交換水280部、ジオ
クチルスルホコハク酸ソーダ1.5部、過硫酸アンモニウ
ム2.0部、（A）成分スチレン50部、n-オクチルメルカ
ブタン0.005部の混合物を仕込み容器内を窒素置換した
後、攪拌下で、反応容器を65°Cに昇温して2時間加熱攪
拌する。つづいて、実施例1と同条件で（B）成分ブチ
ルアクリレート50部を反応させ、実施例1と同様にし
て、重合物（（C）成分のない2段重合体）を製造し
た。

ついで、得られた重合物の適量をポリ塩化ビニル樹脂
（平均重合度700）100部、ジブチル錫メルカプト2.0
部、エポキシ系樹脂1.0部、ジブチル錫マレート0.5部、
滑剤0.3部と共にヘンシエルミキサーにて混合して組成
物を得た。結果を第1表に示す。

比較例3

重合物を全く使用しない点を除き、比較例1と同様にし
て組成物を得た。結果を第1表に示す。

第 1 表

重合物の組成										加工特性					成形品の光沢
(A) 成分			(B) 成分		(C) 成分		未ゲル 化物	プレートアウト	スチック クネス	ロール滑性			透明性		
St	n-osh/ η_{sp}/C	BA	n-osh/ η_{sp}/C	MMA	n-osh/ η_{sp}/C	0.3phr				0.5phr	1.0phr	全透	Haze		
実施例 1	50	0.005/5.0	40	0.5/0.6	10	0.002/5.0	若干有	ナシ	1.0phr (mla) 30	2.8	3.3	3.6	82	7.0	◎
" 2	45	"	40	"	15	"	"	"	30	3.0	3.6	3.8	82	6.8	◎
" 3	40	"	40	"	20	"	"	"	30	3.2	3.8	4.0	82	6.0	◎
比較例 1	0	—	50	0.5/0.6	50	0.002/5.0	有	ナシ	5	—	1.0	2.0	70	29.0	○
" 2	50	0.005/5.0	50	"	0	—	若干有	"	15	—	—	1.5	78	16.0	×
" 3	—	—	—	—	—	—	ナシ	若干有	3	—	—	—	81	8.5	○

St : スチレン

BA : n-ブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

n-osh : n-オクタメルカルブタン

実施例 4 ~ 6

使用した (A) ~ (C) の各成分を第 2 表に示す点を除き、実施例 1 ~ 3 と同様にして、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得た。結果を第 2 表に示す。

比較例 4 ~ 6

第 2 表に示す各成分を用いた点を除き、実施例 1 ~ 3 と同様にして組成物を得た。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

重合物の組成										加工特性					成形品の光沢
(A) 成分			(B) 成分		(C) 成分		未 ガ ル 化 物	ブ レ ー ト ア ウ ト	ス テ ック ネ ス (min)	ロー ル 滑 性			透 明 性		
St	n-osh/ η_{sp}/C	EA	n-osh/ η_{sp}/C	MMA	n-osh/ η_{sp}/C	0.3phr				0.5phr	1.0phr	全透	Haze		
実施例 4	40	0.05 / 1.0	40	0.5 / 0.6	20	0.02 / 2.0	ナシ	ナシ	1.0phr (min) 30	2.6	3.0	3.4	84	7.0	◎
" 5	40	0.005 / 5.0	50	0.5 / 0.6	10	0.002 / 5.0	"	"	30	2.7	3.0	3.5	81	10.0	◎
" 6	30	"	60	0.5 / 0.6	10	"	"	"	30	2.9	3.2	3.5	80	11.0	◎
比較例 4	40	0.005 / 5.0	40	0.02 / 2.0	20	"	若干有	ナシ	7	-	1.0	1.5	82	7.6	◎
" 5	70	0.005 / 5.0	10	0.5 / 0.6	20	0.002 / 5.0	有	有	2	-	-	1.0	83	7.0	◎
" 6	40	0.05 / 1.0	40	0.5 / 0.6	St 20	0.02 / 2.0	若干有	若干有	15	-	1.0	1.5	80	7.2	×

EA: エチルアクリレート

実施例 7

使用した (A) ~ (C) の各成分を第 3 表に示す点を除き、実施例 1 ~ 3 と同様にして、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得た。結果を第 3 表に示す。

比較例 7 ~ 8

第 3 表に示す各成分を用いた点を除き、実施例 1 ~ 3 と同様にして組成物を得た。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	重合物の組成						加工特性								成形品の 光沢
	(A)成分		(B)成分		(C)成分		未ゲル 化物	プレ ート アウト	スチツ クネス	ロール滑性			透明性		
	St/MMA	n-osh/ η sp/C	BA/BMA	n-osh/ η sp/C	MMA	n-osh/ η sp/C				0.3 phr	0.5 phr	1.0 phr	全透	Haze	
実施例 7	40/0	0.005/5.0	30/10	0.5/0.6	20	0.002/5.0	ナシ	ナシ	30	2.8	3.1	3.6	82	8.0	◎
比較例 7	St/BMA 10/30	0.005/4.9	40/0	〃	20	〃	〃	〃	20	—	1.0	1.5	76	15.0	○
比較例 8	40/0	0.005/5.0	BA/MMA 15/35	〃	20	〃	〃	〃	5	—	—	1.2	83	7.0	◎

BMA：ブチルメタアクリレート

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は従来のものに比べ、成形時の加工特性が格段に優れると*

* 共に、組成物から得られた成形物が良好な透明性を有しており、その工業的価値は極めて大である。

フロンページの続き

- (56)参考文献 特開 昭57-139135 (J P, A)
 特開 昭61-258816 (J P, A)
 特開 昭48-43442 (J P, A)
 特公 昭50-23067 (J P, B 1)